

Express Mail No.: EV 326 567 508 US

Applicants: Yuji Akimoto et al

Title: Method for Manufacturing
Highly-Crystallized Double
Oxide Powder

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-200425

[ST.10/C]:

[JP 2002-200425]

出 願 人

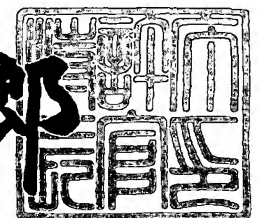
Applicant(s):

昭栄化学工業株式会社

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041859

【書類名】	特許願
【整理番号】	SC0202
【提出日】	平成14年 7月 9日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C01B 13/18
【発明の名称】	高結晶性複酸化物粉末の製造方法
【請求項の数】	4
【発明者】	
【住所又は居所】	佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会 社鳥栖事業所内
【氏名】	秋本 裕二
【発明者】	
【住所又は居所】	佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会 社鳥栖事業所内
【氏名】	永島 和郎
【発明者】	
【住所又は居所】	佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会 社鳥栖事業所内
【氏名】	投野 義和
【発明者】	
【住所又は居所】	佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会 社鳥栖事業所内
【氏名】	家田 秀康
【発明者】	
【住所又は居所】	佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会 社鳥栖事業所内
【氏名】	田中 直子
【特許出願人】	
【識別番号】	000186762

【氏名又は名称】 昭栄化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070600

【弁理士】

【氏名又は名称】 横倉 康男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 068402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9601650

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高結晶性複酸化物粉末の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複酸化物を構成する金属元素および／または半金属元素を含む原料化合物を含有する原料溶液を微細な液滴とし、これを高温で加熱することにより複酸化物粉末を製造する方法において、前記原料溶液が、その溶液を乾燥、固化させたものについてTG-DTA測定を行ったとき、DTAプロファイルにおいて前記原料化合物またはその反応中間体の分解反応に帰属するメインピークが1本のみしか存在しないような溶液であることを特徴とする、単一結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末の製造方法。

【請求項 2】 前記原料化合物として、1 化合物中に 1 種または 2 種以上の金属元素および／または半金属元素を含む化合物を複数種用いることを特徴とする、請求項 1 に記載された単一結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末の製造方法。

【請求項 3】 原料溶液が更に原料化合物と反応して複塩、錯体または錯体重合体を形成する化合物を含むものである、請求項 1 または 2 に記載された単一結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末の製造方法。

【請求項 4】 原料溶液が、前記原料化合物と、オキシカルボン酸および／またはポリアミノキレート剤と、ポリオールとを含むものである、請求項 3 に記載された単一結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2 種以上の金属元素および／または半金属元素を含む高結晶性複酸化物粉末の製造方法に関するものである。特に蛍光体材料、誘電体材料、磁性体材料、導体材料、半導体材料、超伝導体材料、圧電体材料、磁気記録材料、二次電池用正極材料、電磁波吸収材料、触媒材料等のエレクトロニクス用機能性材料や、その他様々な分野で使用される工業材料として有用な、高純度でかつ単一結晶相からなる、粒度の揃った高結晶性複酸化物粉末の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、複酸化物粉末の製造方法としては、一般的に機械的粉碎法が用いられている。これは原料粉末を混合したものを坩堝などの焼成容器に入れて高温で長時間加熱することにより固相反応を起こさせ、それをボールミルなどで粉碎処理するものであった。しかし、この方法で製造された複酸化物粉末は、粒子形状が不規則で粒度分布の大きい凝集体であり、また坩堝からの不純物混入が多い。また組成的な均質性を高めるためには、高温で長時間の処理を必要とするので効率が悪い。更に粉碎処理中に受けた物理的な衝撃および化学的な反応により粒子表面が変質し、このため粉末表面及び内部に欠陥が多く発生し、結晶性の低下や、複酸化物が本来有する物理的特性の低下を招くことがあった。

【 0 0 0 3 】

表面変質層の生成を防止し、結晶性の高い複酸化物粉末を得る方法としては、ゾルゲル法、水熱法、共沈法、噴霧熱分解法などが知られている。しかし、高純度原料を必要とするゾルゲル法は原料コストが高く、また水熱法および共沈法は長時間を要し、単位時間当たりの回収率が低いために製造コストが高い。

【 0 0 0 4 】

微細な酸化物粉末の製造方法として知られる噴霧熱分解法は、1種または2種以上の金属化合物または半金属化合物を水または有機溶媒に均一に溶解、または分散させた混合溶液を噴霧して微細な液滴にし、その液滴を該金属化合物の分解温度より高い温度で、かつ金属酸化物を析出させることが可能な条件下で加熱し、該金属化合物を熱分解して金属酸化物粉末を生成させる方法である。この方法では、熱分解条件の選択により高結晶性で凝集のない、粒度の揃った球状微粉末が容易に得られる。また原料に金属元素の溶液を用いるので、各金属成分を任意の比率でかつイオンレベルで均一に混合することができ、不純物の混入も少なく、さらに生成粉末の粒径は噴霧条件等のプロセス制御により容易にコントロールできる利点がある。従って複酸化物粉末の製造方法として適していると考えられ、酸化物蛍光体、酸化物誘電体、酸化物磁性体、二次電池正極用の酸化物、電磁波吸収材料、触媒材料等の複酸化物微粉末の製造に用いられている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、噴霧熱分解法によって複酸化物粉末を製造する場合、霧化された液滴の反応容器内での滞留時間が一般的に0.1～10秒と非常に短いために、融点が高い複酸化物、焼結反応温度が高い複酸化物、あるいは焼結反応性が低い金属元素からなる複酸化物を製造する場合、生成する粒子が単相にならず、多種の結晶相を生じたり、未反応物が残ったりしやすくなる。特に原料に多種類の金属化合物を使用する場合、それぞれの成分の熱分解温度や焼結温度が異なるため、複合化反応が起こりにくくなるものと考えられる。その結果、生成する粉末の結晶性が低くなったり、また粒子表面が多孔質になったり、割れたりし、複酸化物本来の物理的特性が充分に得られなくなるなどの問題がある。熱分解、複合化を促進するためより高温で加熱を行うと、所望の結晶相が得られなくなるなどの問題が生じる。

【 0 0 0 6 】

一方、単一の結晶相からなる複酸化物粉末を製造する方法として、錯体重合法が知られている。この方法は、複酸化物を構成する2種以上の金属元素を含む原料化合物と、クエン酸などのオキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤、およびエチレングリコールなどのポリオールを混合した水溶液を110℃以上の所定の温度で加熱してエステル化反応させ、溶液中で金属錯体の複合重合体を形成させることにより、金属イオンレベルで均一な元素配列を有する均質な前駆体を形成する。その後、例えば特開平6-115934号公報や特開平10-330118号公報、特開平10-99694号公報などに記載されているように、この金属錯体の複合重合体の粉末を分離し、仮焼した後、高温で焼成を行って複酸化物粉末を得るか、あるいは特開平10-182161号公報に記載されているように、この複合重合体を水に溶解させて高温雰囲気中に噴霧し、熱分解することにより複酸化物粉末を得る。しかしながらこの方法では、熱分解工程の前に予め金属錯体の複合重合体を合成し、これを分離したり再溶解したりする複雑な工程を経るために、工程が煩雑となる。またエチレングリコールなどの多量の共沈剤や錯化剤を必要とし、重縮合反応に非常に長い時間が必要であり、歩留まりも悪いので、製造コストが高くなる。更に、生成した錯体から溶媒を除去する際、溶液の錯イオンの均質性が必ずしも維

持されない。特に長時間をかけて徐々に溶媒を除去していくことにより重縮合反応を進める場合、いったん生成したゲルが再溶解し、共存するアニオンと塩を形成して析出したりするため組成のずれが生じやすく、均質性が損なわれてしまうことがある。

【0007】

このほか、複酸化物を構成する金属の複合アルコキシドや複塩などを予め合成し、これを分解する方法も知られているが、同様に工程が煩雑であり、適用可能な金属の選択範囲も狭く、かつ各金属の加水分解速度の違い等により均質化が困難であることから、十分な結晶性を有する単相のものが得られない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、不純物の混入がなく、高分散、単一結晶相からなる粒度の揃った高結晶性複酸化物粉末を、簡単な工程で、かつ低コストで製造することであり、特に組成的な均一性と高結晶性が強く要求される機能性金属複酸化物粉末、機能性セラミックス粉末等を製造するのに適した製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、2種以上の金属または半金属元素を含む溶液を噴霧熱分解することによって複酸化物粉末を製造する際に、複数の原料化合物から、単一の工程で、粒度の揃った高純度、高分散かつ単一結晶相からなる高結晶性複酸化物を効率よく得ること、更に、そのために最適な原料溶液組成を決定する方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、次の通りである。

1. 複酸化物を構成する金属元素および／または半金属元素を含む原料化合物を含有する原料溶液を微細な液滴とし、これを高温で加熱することにより複酸化物粉末を製造する方法において、前記原料溶液が、その溶液を乾燥、固化させたものについてTG-DTA測定を行ったとき、DTAプロファイルにおいて前記原料化合物またはその反応中間体の分解反応に帰属するメインピークが1本のみしか存在しないような溶液であることを特徴とする、単一結晶相からなる高結晶性複酸化物

物粉末の製造方法。

2. 前記原料化合物として、1化合物中に1種または2種以上の金属元素および／または半金属元素を含む化合物を複数種用いることを特徴とする、前記1項に記載された単一結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末の製造方法。

3. 原料溶液が更に原料化合物と反応して複塩、錯体または錯体重合体を形成する化合物を含むものである、前記1項または2項に記載された単一結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末の製造方法。

4. 原料溶液が、前記原料化合物と、オキシカルボン酸および／またはポリアミノキレート剤と、ポリオールとを含むものである、前記3項に記載された単一結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明で製造される複酸化物粉末は、金属元素および半金属元素から選ばれる2種以上の元素（以下「金属元素」という）と、酸素から構成されるものであり、特に限定されるものではない。

例を挙げると、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr,Ca})\text{B}_4\text{O}_7\text{:Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}\text{:Eu}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}\text{:Mn}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Tb}$ 、 $\text{ZnSiO}_4\text{:Mn}$ 、 $\text{InBO}_3\text{:Tb}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 、 $\text{InBO}_4\text{:Eu}$ 、 $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Mn}$ 、 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3\text{:Eu}$ 、 $\text{SrTiO}_3\text{:Eu}$ 、 ZnO-LiGaO_2 等の蛍光体材料、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、PZT、PLZT等の誘電体材料や圧電体材料、フェライト等の磁性体材料、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ 、ITO等の導電体材料、 $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 等の超伝導体材料、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO})_3$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LaCoO_3 、 LaMnO_3 等の二次電池正極材料、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{x+y}\text{CrO}_3$ 等の固体電解質型燃料電池の電極材料、 BaTi_4O_9 、 Nb_6O_{17} 、 CuAlO_2 等の光触媒材料、光機能性材料などがある。

【0011】

本発明の特徴は、噴霧熱分解法を用いて単一工程で単一の結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末を製造するための、原料溶液の最適組成を予測する手段にある。即ち、原料溶液を調製するに際して、その溶液を乾燥、固化させたものについてTG-DTA測定を行ったとき、DTAプロファイルにおいて原料化合物またはその反

応中間体の分解反応に帰属するメインピークが1本のみしか存在しないような溶液組成を選択する。

【0012】

具体的には、調製した原料溶液の一部を分取し、加熱乾燥して固化させた試料について、TG-DTA測定装置を用いて熱分解挙動を測定する。加熱乾燥は、原料溶液の溶媒が蒸発し、乾固するような温度で行えばよい。例えば溶媒に水を用いた場合は50～100℃の範囲の温度で乾固させる。

【0013】

乾固した試料についてTG-DTA測定を行うと、分解反応に伴って発熱または吸収のピークが観察される。例えば原料化合物として有機化合物を用いた場合、その酸化分解反応に起因する発熱ピークが現れる。あるいは原料化合物同士、または原料溶液に添加された錯化剤などの化合物と原料化合物との反応により中間体が生成し、その中間体の分解反応による発熱ピークが現れる場合もある。本発明者らの研究によれば、DTAプロファイルをとったとき、これら原料化合物や反応中間体の分解によるメインピークが1本のみしか存在しないような原料溶液を噴霧熱分解した場合に、目的の複酸化物粉末、即ちミクロ的に見て組成が均一であり、単一の結晶相からなり、かつ粒子の結晶性が極めて高い、微細な複酸化物粉末が得られることが判明した。

【0014】

このような原料溶液を用いた場合、噴霧熱分解工程において、おそらく個々の液滴中で複数の原料化合物が同時に熱分解するか、または液滴中で熱分解に先立って確実に元素レベルで均一な組成の中間体、例えば単一の複合体、単一の錯体ないし単一の錯体重合体を生成し、引き続きこれらが瞬間的に熱分解するものと推測される。このため複数の構成金属元素が別々の酸化物等になることがなく、熱分解と同時に複合化することによって、組成の均質性が保たれたまま更に高温で加熱されて、単相の複酸化物を生成すると考えられる。逆に、前記メインピークが複数になるものでは、熱分解時にそれぞれの金属成分が別々に分解析出する可能性が大きい。このような場合、引き続き高温で加熱すれば、固相反応によって均質化が進行するものの、噴霧熱分解法においては加熱時間が短いため、固相

反応による原子の十分な移動、拡散が起こりにくく、結果的に均質性、結晶性が劣り、単相が得られにくいと考えられる。

【 0 0 1 5 】

従ってこの方法では、中間体を經由するか否かにかかわらず、噴霧熱分解工程に先立って単一結晶相になりうるか否かが予測でき、単一結晶相の高結晶性複酸化物粉末を得るための溶液組成を予め決定しておくことが可能である。

【 0 0 1 6 】

なお固化物中に溶剤その他の添加剤、原料化合物と反応しない有機成分等が残留している場合、比較的低温域でそれらの化合物の燃焼に基づくピークが現れることがある。このような残留有機成分の分解に起因するピークと、原料化合物またはその反応中間体の分解反応によるピークとは、原料溶液の組成とTGプロファイルから判別が容易である。本発明では前者を除いたもの、即ち原料化合物またはその反応中間体の分解反応に帰属するメインピークが単一であるような原料溶液を用いる。特に300～600℃の温度域において、単一のメインピークを有するものが望ましい。メインピークの位置があまり高温側にあるものは、噴霧熱分解工程において分解が遅く、有機物の分解が不完全なために、炭素が残留して反応を阻害する要因となったり、酸素欠損を生じる原因となる。

【 0 0 1 7 】

本発明において、複酸化物の構成成分となる金属元素は、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Tl、Pb、Bi等の典型金属元素、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W等の遷移金属元素、La、Y、Gd、Eu、Tb、Sm、Pr、Ce、Yb等のランタン系希土類金属元素、P、Si、B等の半金属元素等、特に制限はない。原料化合物としては、金属元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、アンモニウム塩、アルミン酸塩、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩、アンモニウム錯体、アセチルアセトナート、カルボン酸塩、樹脂酸塩、アルコキシド、アミド化合物、イミド化合物等の無機または有機化合物を適宜選択して用いる。これらの複塩や錯塩を使用してもよい。金属元素が硼素、珪素、リン等の半金属の場合は、原料化合物として硼酸、リン酸、珪酸、硼酸塩、リン酸塩、珪酸塩なども使用される。

【0018】

原料化合物は所定の割合で溶媒に溶解し、原料溶液を調製する。溶媒としては水、もしくはアルコール、アセトン、エーテル等の有機溶媒あるいはこれらの混合溶剤を用いる。なおこれらの成分は、液滴中で均一に存在しうるものであれば、すべての成分が完全に溶解していなくても良い。例えば原料化合物として、酸化物コロイドを、他の成分を溶解させた溶液中に均一に分散させてもよい。本発明では、このような分散液も含めて「溶液」という。

【0019】

原料化合物として1化合物中に1種または2種以上の金属元素を含むものを2種以上混合使用する場合、前記メインピークが1本になるように原料溶液を調製するためには、熱分解温度のなるべく近い化合物を用いるか、溶液中で互いに反応して単一の複合体を生成するような複数の原料化合物を用いるか、またはこれら複数の原料化合物と反応して複塩、錯体あるいは錯体重合体を形成し得るような化合物を添加するなどの方法で原料溶液を調製することが望ましい。複塩、錯体あるいは錯体重合体を形成し得る化合物としては、例えば、アルカリ、シュウ酸やクエン酸等のカルボン酸類、ポリビニルアルコール、ポリオール類、アンモニウム塩などがある。特に原料化合物として無機化合物を使用する場合は、有機錯化剤を添加するのが有効である。

【0020】

好ましくは、原料化合物と錯体を形成しうるオキシカルボン酸および／またはポリアミノキレート剤と、架橋剤としてのポリオールとを添加、混合して原料溶液とする。この原料溶液が単一のメインピークを示す場合、噴霧熱分解工程において、1個の液滴中での原料化合物とオキシカルボン酸等の反応による金属錯体の形成、引き続くエステル化、脱水、複合重合反応、金属錯体の複合重合体の熱分解による複酸化物の生成と焼結という一連の連続的な過程を経て、極めて均質かつ单相の複酸化物粉末が生成すると推定される。従って本発明では単に原料化合物、オキシカルボン酸等の錯化剤およびポリオールの混合溶液を出発原料とすればよく、予め金属錯体の複合重合体を合成しておく必要がない。しかも一連の反応は加熱容器中での極めて短い滞留時間中に連続的に起こるので、従来の錯体

重合法のように長時間を要する溶剤の除去、ゲル化工程を経ることによって生成した複合重合体が不均質化することがない。

【 0 0 2 1 】

オキシカルボン酸としては、例えばクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、メソ酒石酸、メコン酸、グリセリン酸、オキシ酪酸、乳酸、グリコール酸、ヒドロアクリル酸などを用いることができる。ポリアミノキレート剤としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、トランス-1,2-シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸、グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ニトリロトリ酢酸、テトラエチレンペンタミンヘプタ酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-エチレンジアミン-N,N',N'-トリ酢酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラプロピオニル酸、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが好ましく用いられる。ポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリグリコール、テトラエチレングリコール、オクチレングリコール、ブタンジオール-1,4-ヘキシレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、などのグリコール類やグリセリン、その他の多価アルコールを用いることができる。

【 0 0 2 2 】

原料溶液は、超音波式、二流体ノズル式等の噴霧器や他の霧化手段により微細な液滴とし、次いでこの液滴を高温で加熱して、熱分解を行う。加熱工程は、通常の噴霧熱分解法と同様でよい。例えば電気炉等で高温に加熱された容器内に、液滴をキャリアガスと共に一定の流速で供給し、短時間で通過させる。

【 0 0 2 3 】

液滴の加熱は、前記原料化合物が完全に分解して複酸化物を生成する温度以上で行う。通常は700～1800℃程度である。最適な加熱温度は、複酸化物粉末の組成や用途、要求される結晶性の程度、球形度、耐熱性等の要求特性によって異なるので、目的により適宜決定する。例えば酸化物蛍光体では1200～1700℃程度、耐熱性の低い電池用酸化物電極材料では700～900℃程度が望ましい。また一般に

粒子形状の揃った高結晶性または単結晶の複酸化物微粉末を得るためには、熱分解を目的とする複酸化物の融点近傍またはそれ以上の温度で行うことが望ましい。例えばフェライトの高結晶性球状粉末を得るためには、少なくとも1200℃以上で熱分解することが必要である。

【0024】

熱分解時の雰囲気は、目的とする複酸化物に応じて酸化性雰囲気、還元性雰囲気または不活性雰囲気が適宜選択される。

【0025】

所望により、得られた複酸化物微粉末に更にアニール処理を施してもよい。例えば蛍光体の場合、この熱処理は400～1800℃で行われる。この熱処理により、結晶性が向上するとともに賦活剤の価数が制御されと考えられ、発光強度の向上、残光時間や発光色調のコントロールが可能になる。本発明で得られた粉末は粒子の結晶性が高く、組成の均質性が保たれているため、高温でアニール処理を行っても、焼結による粒子の凝集が起こりにくい。

【0026】

【実施例】

次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例1 ($\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 蛍光体)

原料モル比が0.95 : 0.05 : 2 : 2となるように硝酸イットリウム112.1 g、硝酸ユウロピウム7.0 g、クエン酸130.8 g およびモノエチレングリコール38.6 g をイオン交換水1000mlに溶解し、原料溶液を調製した。この原料溶液10mlを分取し、100℃で乾燥、固化させた試料についてTG-DTA測定を行った。DTAプロファイルを図1に示す。DTAプロファイルから、465℃付近に1本の強いシャープな発熱ピークがメインピークとして観測された。150℃付近に弱いブロードな発熱ピークがあるが、これはX線回折による分析の結果、クエン酸の分解によるものであった。

前記原料溶液を超音波噴霧器を用いて微細な液滴とし、キャリアガスとして空気をを用いて、電気炉で1600℃に加熱されたセラミック管中に供給した。液滴は加熱ゾーンを通過して熱分解され、白色の粉末を生成した。

得られた粉末をX線回折計で分析したところ、 $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_5$ で表わされる単

一の結晶相からなり、メインピーク(222)面における半値幅は0.151度と良好な結晶性を有する複酸化物粉末であった。また走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行なったところ、凝集のない球状粒子で構成されており、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 、最小粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、最大粒径 $2.2\mu\text{m}$ であった。紫外線励起による蛍光スペクトルを測定したところ、高い蛍光強度を得た。発光色は赤色である。得られた粉末特性を表1に示す。

【0027】

比較例 1

原料溶液中の硝酸イットリウム、硝酸ユウロピウム、クエン酸およびモノエチレングリコールの原料モル比を0.95 : 0.05 : 2 : 1とした以外は実施例1と同様にして、蛍光体粉末を製造した。

原料溶液のTG-DTA測定によって得られたDTAプロファイルを図2に示す。図2からは、 410°C 付近と 545°C 付近に、完全に分裂した2本の発熱ピークがメインピークとして確認される。得られた粉末は、実施例1と比較して粒度分布が広く、結晶性も低いものであった。特性を表1に示す。蛍光強度は実施例1の粉末を100とした場合の相対強度である。

【0028】

比較例 2

モノエチレングリコールを配合せず、原料溶液中の硝酸イットリウム、硝酸ユウロピウム、およびクエン酸の原料モル比を0.95 : 0.05 : 2とする以外は実施例1と同様にして、蛍光体粉末を製造した。

原料溶液のDTAプロファイルを図3に示す。図3からは、 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ の間に裾野が重なった2本の発熱ピークが確認される。得られた粉末の特性を表1に示す。

【0029】

比較例 3

硝酸イットリウムと硝酸ユウロピウムを原料モル比が0.95 : 0.05となるようにイオン交換水に溶解し、クエン酸およびモノエチレングリコールを含まない原料溶液を用い、実施例1と同様にして蛍光体粉末を製造した。

原料溶液のDTAプロファイルを図4に示す。図4からは、メインピークとして2本の吸熱ピークが確認される。粉末特性を表1に示す。

【0030】

【表1】

表1

	DTAメインピーク数(本)	結晶相	半値幅(度)	粒子径(μm)		蛍光強度
				最小	最大	
実施例1	1(発熱)	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_3$	0.151	0.5	2.2	100
比較例1	2(発熱)	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_3$	0.178	1.0	6.0	80
比較例2	2(発熱)	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_3$	0.154	0.8	4.0	85
比較例3	2(吸熱)	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_3$	0.192	1.0	6.0	68

【0031】

実施例2 (Y_2SiO_5 : Tb^{3+} 蛍光体)

原料モル比が1.9 : 0.1 : 1.0 : 5.3 : 5.3となるように、硝酸イットリウム48.5 g、硝酸テルビウム3.02 g、オルトケイ酸エチル14.6 g、クエン酸75.1 g、モノエチレングリコール22.1 gをイオン交換水1000mlに溶解し、原料溶液を調製した。この原料溶液10mlを分取し、100℃で乾燥、固化させた試料についてTG-DTA測定を行い、DTAプロファイルを図5に示した。図5から、380℃付近に原料化合物の反応中間体の分解に基づくと推定されるシャープな発熱ピークが1本のみ確認される。

この原料溶液を超音波噴霧器を用いて霧化して微細な液滴とし、空気をキャリアとして、電気炉で1600℃に加熱されたセラミック管中に供給した。液滴は加熱ゾーンを通過して熱分解され、白色の粉末を生成した。

得られた粉末は、粒度分布の小さい微細な球状粉末であった。X線回折の結果、 $\text{Y}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{SiO}_5$ 相(低温相)のみからなっており、結晶性の高いものであった。蛍光強度を向上する目的で大気雰囲気中1300℃に設定された横型管状炉内で2時間アニール処理することにより、 $\text{Y}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{SiO}_5$ 相(高温相)のみからなる蛍光体粉末を得ることができた。得られた粉末のアニール後の特性を表2に示す。

なお、発光色は緑色であった。

【 0 0 3 2 】

比較例 4

硝酸イットリウム、硝酸テルビウム、オルトケイ酸エチル、クエン酸およびモノエチレングリコールの原料モル比を1.9:0.1:1.0:1.0:1.0とする以外は実施例 2 と同様にして、蛍光体粉末を製造した。図 6 に示すように、原料溶液のTG-DTA測定では裾野が重なった 2 本の発熱ピークが確認された。

得られた粉末のX線回折により、 $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_3$ 相と $Y_{1.9}Tb_{0.1}SiO_5$ 相（低温相）の 2 相が同定された。アニール処理後も $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_3$ 相は残っており、 $Y_{1.9}Tb_{0.1}SiO_5$ 相（高温相）との 2 相からなる粉末を得た。得られた粉末のアニール後の特性を表 2 に示す。得られた粉末は、実施例 2 と比較して粒度分布が広く、結晶性も低いものであった。特性を表 1 に示す。なお蛍光強度は、実施例 2 の粉末を100とした場合の相対強度である。

【 0 0 3 3 】

比較例 5

Si原料としてオルトケイ酸エチルに代えて水溶性のシリカゾルを用い、硝酸イットリウム、硝酸テルビウム、シリカゾルを金属モル比が1.9:0.1:1.0となるように原料溶液を調製する以外は実施例 2 と同様にして、複酸化物粉末を製造した。原料溶液のTG-DTA測定によって得られたDTAプロファイルは図 7 に示すとおりであり、発熱ピークはなく、3本の吸熱ピークがメインピークとして確認された。

得られた粉末のX線回折により、 $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_3$ 相と $Y_{1.9}Tb_{0.1}SiO_5$ 相が同定された。得られた粉末のアニール後の特性を表 2 に示す。SEM観察によれば、粒子表面は多孔質で、粒度分布が広い、結晶性の低い粒子であった。

【 0 0 3 4 】

【表 2】

表 2

	DTA メインピーク数 (本)	結晶相	粒子径 (μm)		蛍光強度 (アニール後)
			最小	最大	
実施例 2	1 (発熱)	$\text{Y}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{SiO}_5$	0.5	2.0	100
比較例 4	2 (発熱)	$\text{Y}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{SiO}_5$	0.8	3.5	80
比較例 5	3 (吸熱)	$\text{Y}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{SiO}_5$	1.0	8.0	75

【0 0 3 5】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、組成が均一で、単一結晶相からなる種々の複酸化物の微細な粉末を、容易に製造することができる。得られる粉末は、不純物の混入が少なく、ミクロ的に見て組成が均一であり、かつ結晶性が高いため、複酸化物本来の機能性、物理的特性が充分に発揮される。特に組成の均一性のほか、粒子の形状や粒度が均一であること、高結晶性で結晶の欠陥が少ないこと、コントロールされた結晶相などが求められる蛍光体、誘電体材料、磁性体材料、導電体材料、半導体材料、超伝導体材料、圧電体材料、磁気記録材料、二次電池用正極材料、電磁波吸収材料、触媒材料などの機能性複酸化物の製造に好適である。中でも希土類イオン賦活型酸化物蛍光体では、従来賦活イオンを高度に均一分散させることが困難であったが、本法で得られる酸化物蛍光体は賦活剤の分散状態が極めて良好であり、偏析がみられない。

【0 0 3 6】

また本法で生成する粉末は、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のものから $20\mu\text{m}$ 程度の、粒度が揃った高分散性のものである。噴霧条件、加熱条件等のプロセス制御により所望の粒度の粉末を容易に製造でき、結晶性の制御も容易である。しかも従来のように予め錯体や錯体重合体を生成、分離し、これを溶媒に再溶解または再分散させるというような煩雑で長時間を要する工程を経ることなく、単一かつ単純な工程で、生産性よく所望の複酸化物粉末を製造することが可能である。

【0 0 3 7】

さらに、本発明によれば、粒度の揃った高純度、高分散性の単一結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末を噴霧熱分解法を用いて製造するための、最適原料溶液組成を容易に知ることができる。さらに、少量の原料溶液から所望の複酸化物粉末を製造することが可能か否かを予測することができるために、噴霧熱分解に適した原料溶液の効率的な調製が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 の原料溶液を乾燥、固化させた試料のDTAプロファイルである。

【図 2】

比較例 1 の原料溶液を乾燥、固化させた試料のDTAプロファイルである。

【図 3】

比較例 2 の原料溶液を乾燥、固化させた試料のDTAプロファイルである。

【図 4】

比較例 3 の原料溶液を乾燥、固化させた試料のDTAプロファイルである。

【図 5】

実施例 2 の原料溶液を乾燥、固化させた試料のDTAプロファイルである。

【図 6】

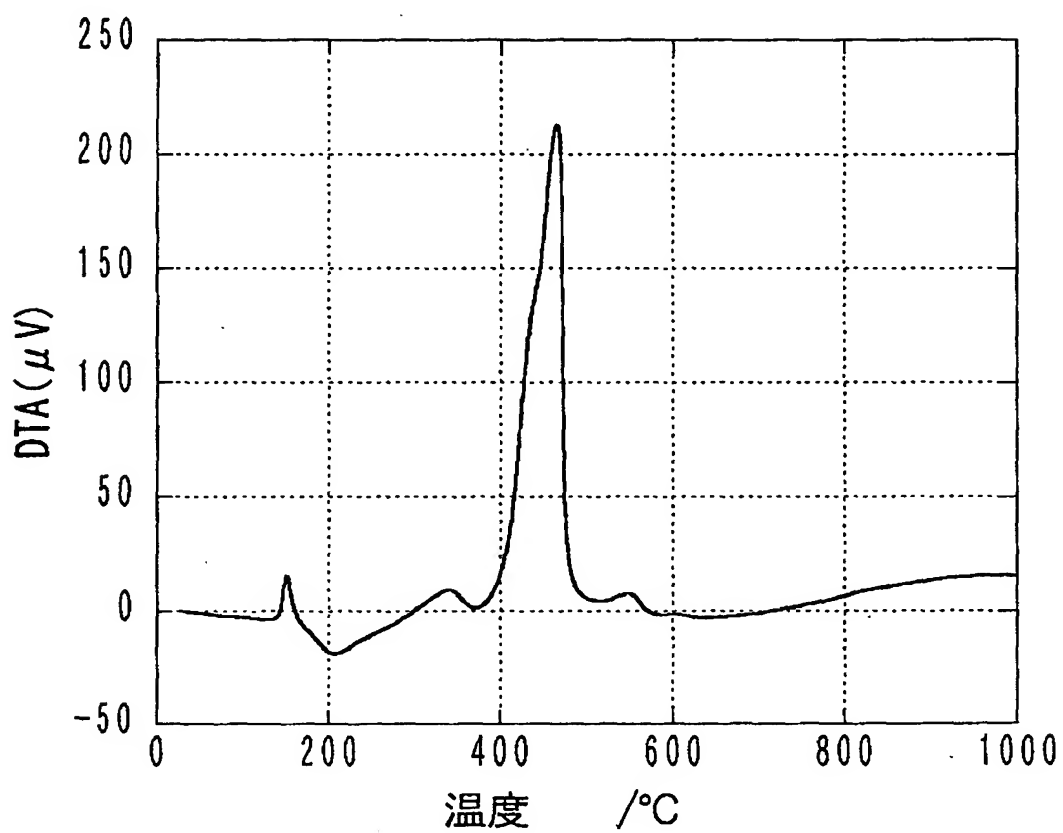
比較例 4 の原料溶液を乾燥、固化させた試料のDTAプロファイルである。

【図 7】

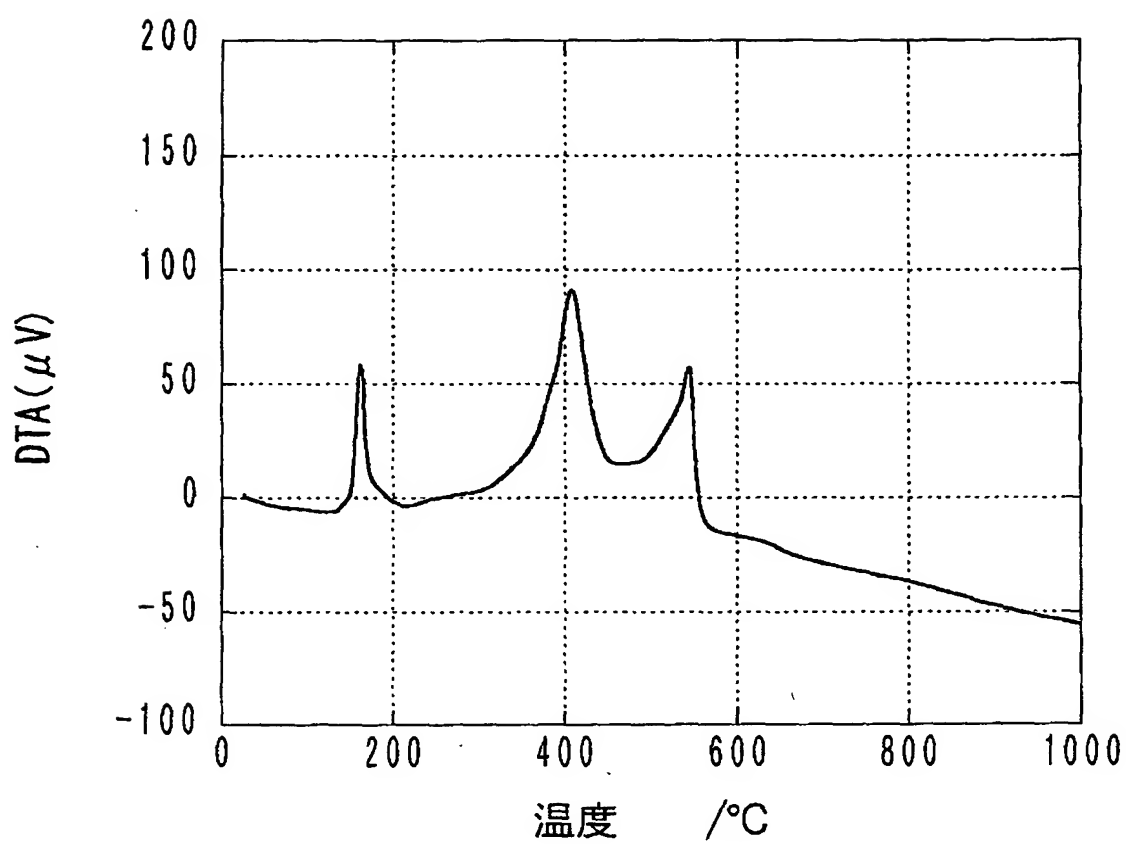
比較例 5 の原料溶液を乾燥、固化させた試料のDTAプロファイルである。

【書類名】 図面

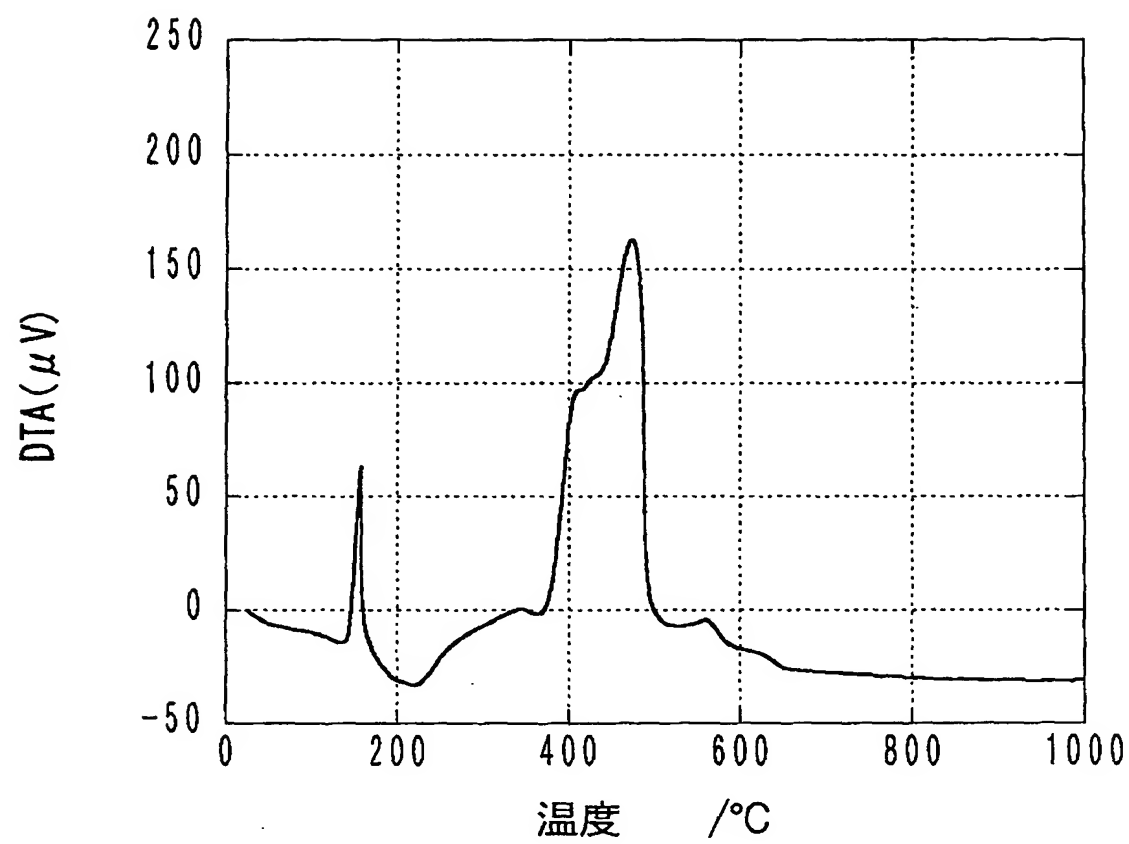
【図 1】



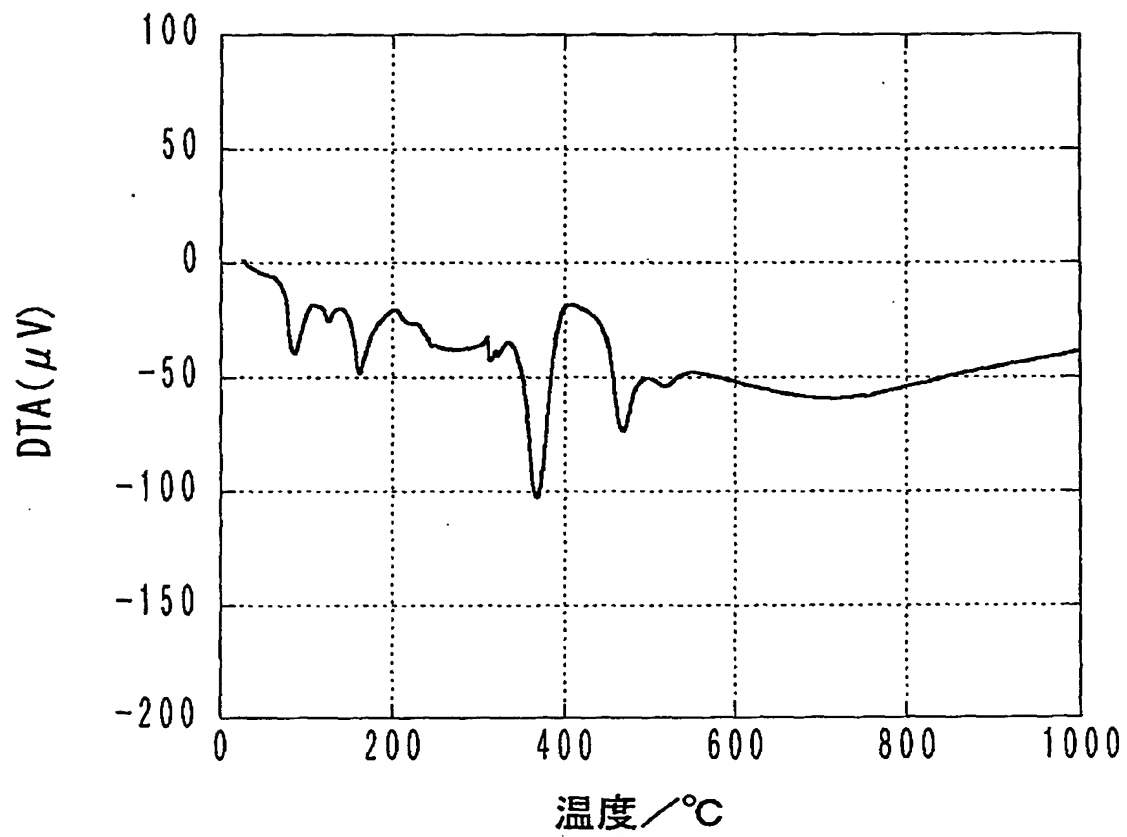
【図2】



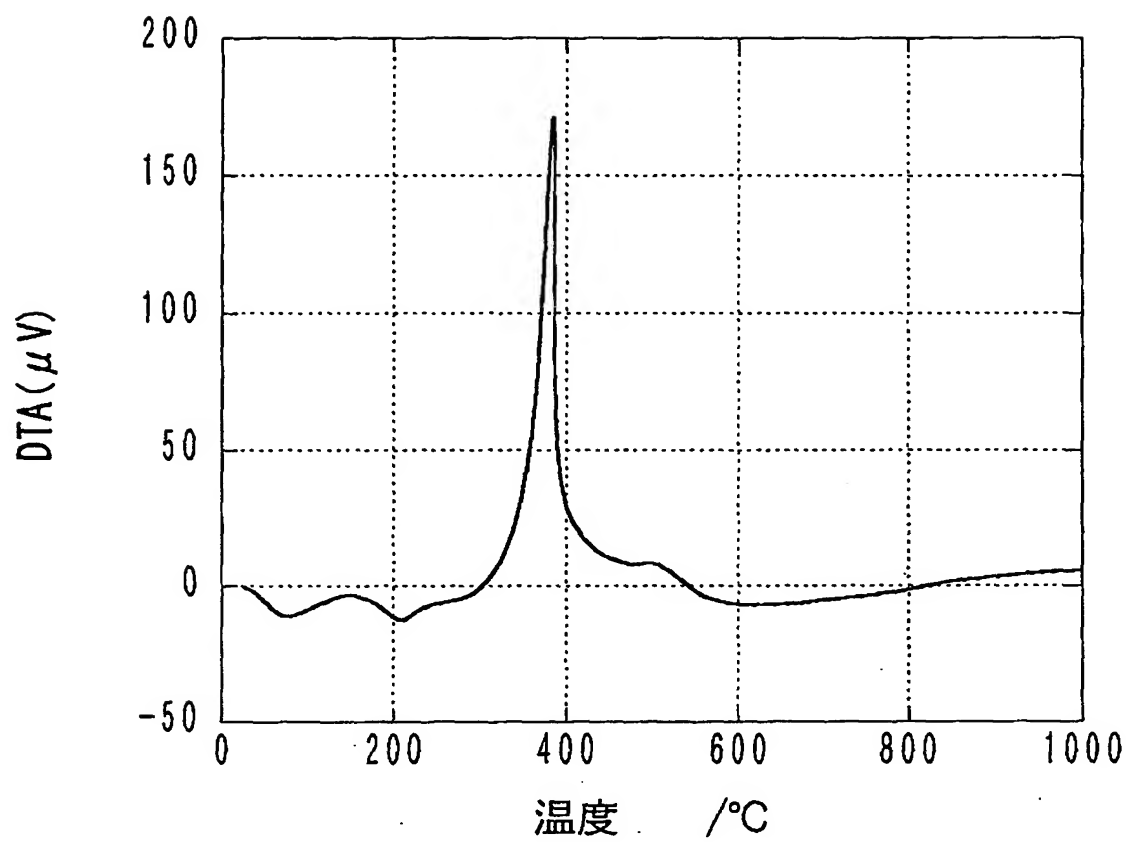
【図3】



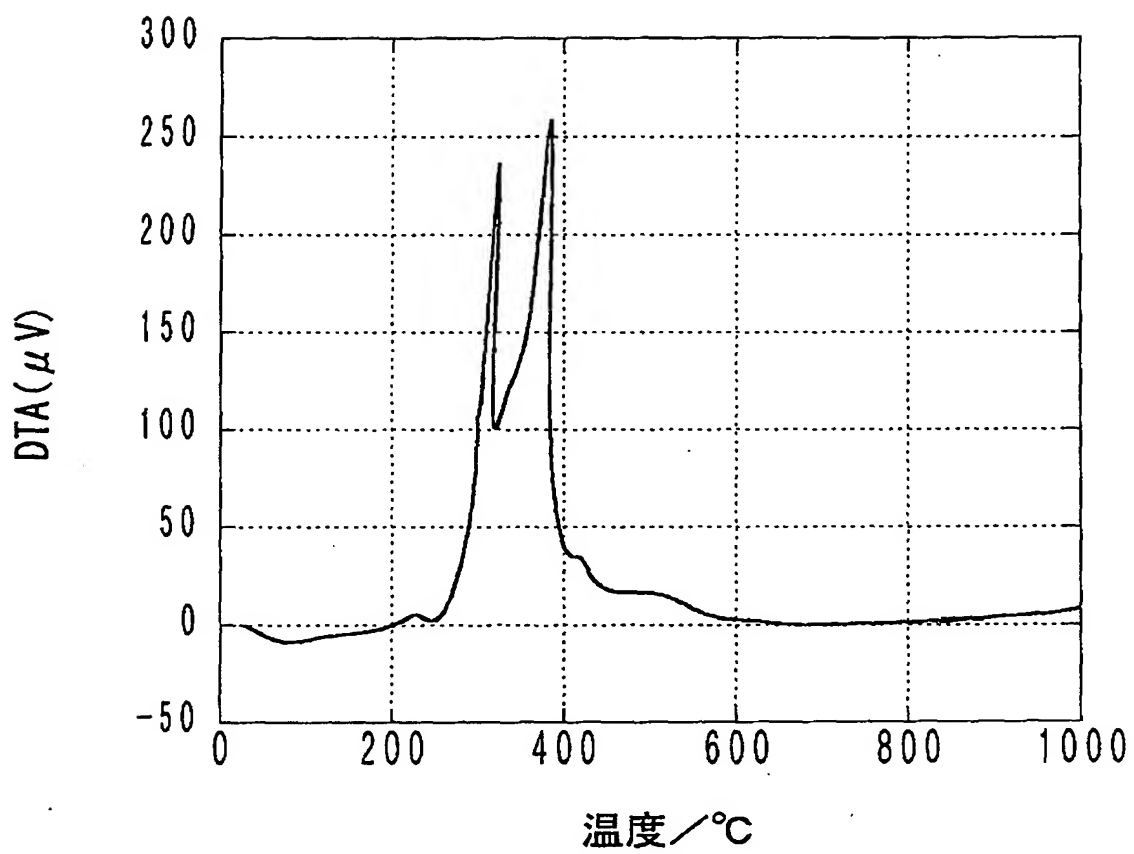
【図4】



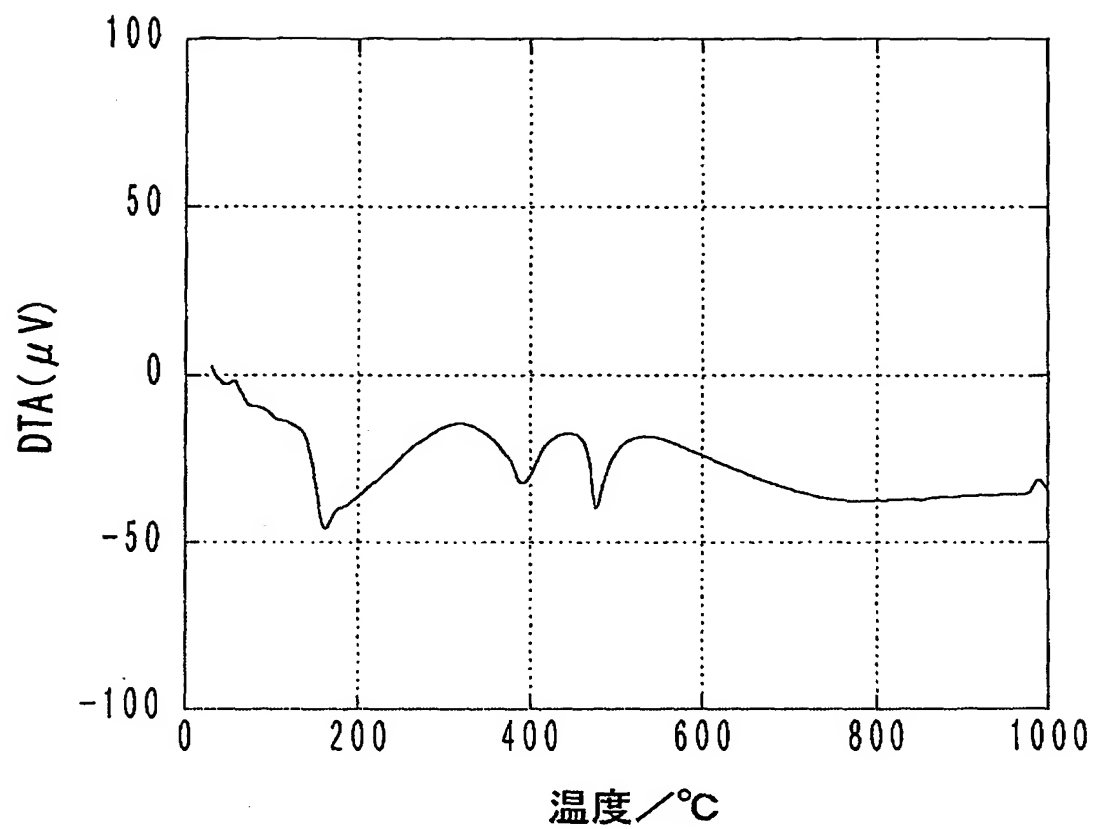
【図5】



【図6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不純物の混入がなく、高分散、単一結晶相からなる粒度の揃った高結晶性複酸化物粉末を、簡単な工程で、低コストで製造する方法を提供する。

【解決手段】 複酸化物を構成する金属元素および／または半金属元素を含む原料化合物を含有する原料溶液を微細な液滴とし、これを高温で加熱することにより複酸化物粉末を製造する方法において、前記原料溶液が、その溶液を乾燥、固化させたものについてTG-DTA測定を行ったとき、DTAプロファイルにおいて前記原料化合物またはその反応中間体の分解反応に帰属するメインピークが1本のみしか存在しないような溶液であることを特徴とする、単一結晶相からなる高結晶性複酸化物粉末の製造方法。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 8 6 7 6 2]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名 昭栄化学工業株式会社